# 世界知的所有権機関国 際 事 務 局

## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 H01M 8/24

A1

(11) 国際公開番号

WO99/66580

(43) 国際公開日

1999年12月23日(23.12.99)

(21) 国際出願番号

PCT/JP99/03124

(22) 国際出願日

1999年6月10日(10.06.99)

(30) 優先権データ

特願平10/166636

1998年6月15日(15.06.98)

(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)

松下電器産業株式会社

(MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.)[JP/JP]

〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka, (JP)

(72) 発明者;および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)

羽藤一仁(HATOH, Kazuhito)[JP/JP]

〒574-0076 大阪府大東市曙町6番

往道パークハイツ714号 Osaka, (JP)

安本栄一(YASUMOTO, Eiichi)[JP/JP]

〒576-0021 大阪府交野市妙見坂5-8-104 Osaka, (JP)

西田和史(NISHIDA, Kazufumi)[JP/JP]

〒570-0016 大阪府守口市大日東町18-4 ハイツ西口202

Osaka, (JP)

行天久朗(GYOTEN, Hisaaki)[JP/JP]

〒575-0013 大阪府四条畷市田原台3-10-2 Osaka, (JP)

(74) 代理人

弁理士 石井和郎(ISHII, Kazuo)

〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号

北浜山本ビル Osaka, (JP)

(81) 指定国 CN, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)

添付公開書類

国際調査報告書

(54) Title: HIGH POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL

(54)発明の名称 高分子電解質型燃料電池

#### (57) Abstract

A high polymer electrolyte fuel cell comprising, laminated one upon another, a single cell, a collector plate, an insulating plate and end plates, the single cell being provided with a high polymer electrolytic membrane, a cathode and an anode having catalyst reaction layers and sandwiching the high polymer electrolytic membrane therebetween, a separator having a means for supplying a hydrogen-containing fuel gas to the anode and a separator having a means for supplying an oxydizing agent gas to the cathode, wherein a total heat exchanger for transferring heat and moisture simultaneously from an exhausted gas to the fuel gas and the oxydizing agent gas is built in on the inner sides of the end plates provided at the opposite ends of the fuel cell or between the insulating plate and the collector plate or the end plates, thereby making it possible to efficiently utilize after-use cooling water and to provide the high polymer electrolyte fuel cell having a compact internal total heat exchanger.

.

本発明は、 高分子電解質膜、触媒反応層を有しかつ前 記 高 分 子 電 解 質 膜 を 挟 む カ ソ ー ド お よ び ア ノ ー ド 、 ア ドに水素含有燃料ガスを供給するための手段を有する セパレータ、 およびカソードに酸化剤ガスを供給するた めの手段を有するセパレータを具備する単電池、 集電板、 絶 縁 板 な ら び に エ ン ド プ レ ー ト を 積 層 し て な る 高 分 子 電 質型燃料電池であって、前記高分子電解質型燃料電池 の両端部に配したエンドプレートの内側、 または前記絶 縁板と前記集電板もしくは前記エンドプレートのいずれ かのあいだに、 前記燃料ガスおよび酸化剤ガスに、 されるガスから熱および湿分を同時に移動させる全熱交 換器を内蔵する高分子電解質型燃料電池を提供する。 れにより、 使用後の冷却水を効率よく利用することが可 能となり、コンパクトな内部全熱交換器を有する高分子 電解質型燃料電池を実現することができ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

アラブ首長国連邦 アルバニア アルハニア アルメニア オーストリア オーストラリア アゼルバイジャン ボズニア・ヘルツェゴビナ BAバルバドス ベルギ・ BE ブルギナ・ファソ ブルガリア BGノルナッケ ベブラル ブラシル カナダ 中央アゴー ロー BY CA CF CG スイス コートジボアール カメルーン 中国 CHIMNRUYZEK CCCCCCDDK コスタ・リカ キューハ キフロス チェッニドイツ

ドミニカ エストニア スペイン フィンン フランス ガポン GA 英国 グレナダグルジア カーナア ガンニア・ビサ ギニア・ビサオ キリアガット クハンガ・ GW HU I D I E I L インドネシアアイルランドイスラエル IN IS IT JP イアイタ ドラア イタ本 アイタ本 アア アマスタン KG KP KR 北朝鮮

雄国

カザフスタン セントルシア リヒテンシュタイン スリ・ランカ リベリア LK LR LS LT レソト リトアニア ルクセンブルグ ラトヴィア モロッコ MA MC MD モナゴ モルドヴ マダガスカル マケ<u>ド</u>ニア旧ユーゴスラヴィア MK M L M N マリ マラウイ モーリタニア MR MW MANNANPPR マキショ ニジョンコ オジンタ ノール・ジ ノーューランド ホーランド

ホルトガル

ロススシススシセッシーウンロロエネログランロロエネログラブジラブジラブジラブジラブジススシセッシュスネロシャ SK スワジランド T D タジキスタン クンサニア トトルクスニスタン トルリニダッド・トバゴ ウクライナ ウンダ TTTUUUUVY ッカンタ 米ウズベキスタン ヴィーゴースラム ニーブリカ共和国 ジンバブエ

#### 明細書

高分子電解質型燃料電池

#### 技術分野

本発明は高分子電解質型燃料電池に関する。

#### 背景技術

従来の固体高分子電解質型燃料電池(以下、「PEFC」という。)は、プロトン伝導性の固体高分子電解質 薄膜、カソードおよびアノードの電極、それぞれの電極 周縁部に位置するガスケット、ならびにカーボンまたは 金属製のバイポーラ(セパレータ)板および冷却板によ り構成される。

電池反応に寄与する電極の触媒反応層は、貴金属触媒を担持したカーボンとは、カーのがで構成するのが一般的で構成するのが、ポリテーで構成をまた、必要に応じて、前記混合物には、ポリーボをといる。とかを撥水材として添加する。を投合させて形成は、前記触媒反応層とガス拡散層とを接合させて形成な。。

このようにして構成される電極をアノードおよびカソードとして用い、固体高分子電解質膜と組み合わせて電池の基本部分を構成する。

一方、固体高分子電解質膜を構成する電解質には、スルホン基を含むフルオロカーボン系高分子化合物が一般的に用いられている。この電解質は水分を含んだ状態でプロトン伝導性を発揮するため、PEFCの作動時には、電解質に常に水分を含ませておく必要がある。なお、水分を含んだ状態の電解質は強酸性を呈するため、直接電解質に接する部分には耐酸性が要求される。

前記電解質は水分を含んだ状態でその機能を発揮するため、PEFCを作動させる場合には、PEFCの作動温度とほぼ同じ温度の露点を有するように加湿した燃料ガスおよび空気をPEFCに供給する必要がある。特に、作動温度が高温になるほど供給されるガス(燃料ガス、および空気などの酸化剤ガス)の加湿制御が重要になってくる。

ここで、燃料ガスおよび空気の加湿の程度について比較すると、PEFCへの空気供給量は燃料ガス供給量より多いため、燃料ガスよりも空気に対する加湿の程度のほうが大きくなるのが一般的である。

PEFCへの供給ガスを加湿する方法としては、従来は、PEFCを冷却するための冷却水を用いて供給ガスを加湿する方法が一般的であった。仮に80℃の作動温度でPEFCを運転する場合、例えば78℃の冷却水をPEFCに導入し、冷却水の流量を制御することによって、PEFCから排出される冷却水の温度を83℃となるようにしている。

このとき、PEFCから排出される冷却水の温度は基本的にPEFCの作動温度とほぼ同じであるため、排出される冷却水と供給ガスとのあいだで全熱交換によって熱および湿分を移動させると、PEFCの作動温度に近い露点を有する供給ガスを調製することが可能となる。

このような全熱交換の方法として、固体高分子電解質膜と同様の膜を介して、排出された冷却水と供給ガスのあいだで全熱交換する方法が提案されている。

しかし、PEFCによる発電システムをコージェネレーションシステムとして使用する場合、PEFCを冷却した後の冷却水のみを供給ガスとのあいだの全熱交換源として用いても、充分な熱源とはならない。

また、PEFCから排出される水の温度はほぼPEF Cの作動温度に近いため、この排出された水をコージェ ネレーションシステムの熱源として利用することも考えられる。しかし、この場合には排出された水と供給ガスとのあいだで熱交換さければならない。 温排水と供給ガスとのあいだで熱交換を行う場合、液体と気体との間で熱の交換をしなければならない。 このため、熱交換器の規模を大きくしなければならず、熱交換効率も低下するという問題がある。

そこで、本発明の目的は、PEFCから排出されるガスと、PEFCに供給されるガスとのあいだで熱および湿分を移動させる効率的な全熱交換を可能とすることにある。

#### 発明の開示

上述のような問題点を解決するため、本発明は、高分子電解質反応層を有しかつ前記高分子電解ガスード、アノードは燃料するための手段を持ちて、アノーを持ちて、かの手段を有するための手段を有するとパレータを具備する。

すなわち、前記高分子電解質型燃料電池の両端部に配 したエンドプレートの内側、または前記絶縁板と前記集 電板もしくは前記エンドプレートとのいずれかのあいだ に、供給される燃料ガスおよび酸化剤ガスに、排出されるガスから熱および湿分を同時に移動させる全熱交換器 を内蔵させる。

このとき、カソード側に供給する酸化剤ガスと、カソード側から排出されるガスとのあいだで熱および湿分を移動させる全熱交換を行うことが有効である。

また、前記全熱交換は、25μm以下の膜厚を有する 高分子電解質膜を介して行うことが望ましい。

なお、本明細書においていう「全熱交換」とは、一方の媒体から他方の媒体に熱および湿分(水蒸気)を移動させることをいう。

### 発明を実施するための最良の形態

上述のように、本発明は、高分子電解質型燃料電池の両端に配したエンドプレートの内側、まトととがだけ、カーカの内側ではあるが、がいるでは、前記の大きでは、前記の大きでは、がいるのがでは、がいるがでは、がいるがでは、がいるがでは、がいるがでは、がいるがでは、がいるができる。ものでは、ないのあいだに前記全数交換基を内蔵させてもよい。

これにより、本発明のPEFCから排出される温水を、前記PEFCを含むコージェネレーションシステムの熱源として別途効率的に利用することが可能となる。

また、全熱交換器をPEFCを構成するエンドプレー

トの内側に内蔵することによって、全熱交換器によって加湿および加温された供給ガス(燃料ガスおよび酸化剤ガス)をPEFCに供給するための配管を減らし、省略することができる。これにより、配管内を流通するあいだに加温された燃料ガスおよび酸化剤ガスの温度が低下することを防止することもできる。

本発明によれば、前述した構成を採ることにより、このような問題を回避することができる。

このとき、好ましくは 2 5 μ m 以下の膜厚を有する高分子電解質膜と同様の膜を介して全熱交換することによって、よりコンパクトな内部全熱交換器を可能とすることができる。このときの、膜厚の上限は、本発明の効果

を 損 な わ な い 範 囲 で あ れ ば 特 に 制 限 は な い が 、 例 え ば 5 0 μ m 程 度 で あ れ ば よ い 。

また、炭化水素系燃料を水蒸気改質して得られる改質ガスを燃料として用いる場合、この燃料ガスをそのままPEFCに導入し、酸化剤ガスとPEFCから排出されるガスとのあいだでのみ全熱交換を行ってもよい。

さらに、25μm以下の膜厚を有する高分子電解質膜と同様の膜を介して全熱交換する場合、膜の全熱交換能力は非常に優れているが、微量の水素ガスも膜を通してしまう。また、万一膜が破損した場合にも安全性を確保するため、水素ガスと空気とが直接接触しない構成を採ることが必要である。

#### 実 施 例

以下に、実施例を用いて本発明を説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

#### 実施例1

(1) PEFCの単電池の作製

アセチレンブラック系カーボン粉末に、平均粒径約30Aの白金粒子を25重量%担持したものを電極の触媒とした。この触媒粉末をイソプロパノールに分散させた分散液に、式(1):

$$CF_{3} \xrightarrow{\text{C}} CF_{2} \xrightarrow{\text{C}} CF_{2} \xrightarrow{\text{D}} CF_{3}$$

$$F \xrightarrow{\text{C}} CF_{3}$$

つぎに、得られた電極より一回り大きい面積を有する

プロトン伝導性高分子電解質膜の両面に、印刷された触媒反応層が電解質膜に接するように、前記電極を重ね、ホットプレスによって接合して電極/電解質接合体(MEA)を作製した。ここでは、プロトン伝導性高分子電解質として、前記式(1)で示されるパーフルオロカーボンスルホン酸を25μmの厚みに薄膜化したものを用いた。

前記MEAが非多孔質カーボンからなるセパレータ板2枚のガス流路と向かい合うように、2枚のセパレータ板の間にMEAを挟んで、本発明のPEFCの単電池を構成した。

#### (2)内部加湿器の作製

前記高分子電解質膜と同じ膜を、親水化処理を施した厚み180μmの2枚のカーボンペーパーで挟んだ。さらに、前記セパレータ板と同様のガス流路を有する2枚のSUS316製の薄板でカーボンペーパーの外側を挟持し、単位全熱交換型内部加湿器を構成した。この単位内部加湿器を連続的に40段積層し、全熱交換器である内部加湿器とした。

単位加湿器を40段積層して得られた全熱交換型内部加湿器は、20段を酸化剤ガス加湿用、残り20段を燃料ガス加湿用とした。酸化剤ガス加湿用単位加湿器と燃料ガス加湿用単位加湿器を隔てる全熱交換プレートは、1枚づつ交互に積層して構成した。また、酸化剤ガスと同様に、燃料ガスも排出ガスとのあいだで全熱交換でき

る構成とした。

また、前記内部加湿器はつぎのような機構を有するように構成した。 すなわち、PEFCに供給される酸化剤ガスが、まず前記内部加湿器内において、前記膜と一方の前記薄板のあいだに位置するガス流路に並列に入る。でが印記内部加湿器内部加速器を出た酸化剤ガスがPEFCに内部加湿器内において、前記膜と他方の前記薄板とのあいだに位置するガス流路に並列に入って排出される。

#### [評価]

ここで、本発明のPEFCに組み込む前に、前述のようにして得た全熱交換型内部加湿器の全熱交換能力を測定、評価した。

入口側に供給する空気には、温度28℃、露点-28℃の乾燥空気Aを使用し、電池からの排ガスの空気を導入する側には電池排ガスを模擬した温度75℃、露点75℃の空気Bを供給して全熱交換を行った。

その結果、前記内部加湿器の入口における空気 A は、加温および加湿され、前記内部加湿器の出口においては温度 6 5 ℃、露点 6 5 ℃を有する空気となっていた。また、前記内部加湿器から排出された空気 B は、温度が低下し、かつ除湿され、温度 5 6 ℃、露点 5 2 ℃を有する空気となっていた。

(3) PEFCの作製

前記(1)で作製した単電池を連続的に100段積層

し、得られた積層電池の両外側に、それぞれ必要なガスマニホールド用孔および冷却水マニホールド用孔を設けた集電板を取り付けた。さらに、一方の集電板の外側には、前記(2)で作製した全熱交換型内部加湿器を設置した。

つぎに、前記内部加湿器を内蔵した積層電池の両外側に、それぞれ必要なガスマニホールド用孔および冷却水マニホールド用孔を設けた絶縁板ならびにエンドプレートを取り付けた。さらに、両端のエンドプレートの外側から、ボルト、バネおよびナットを用いて、電極面積に対して20kg/cm²の圧力で締め付け、本発明のPEFCを作製した。

#### [評価]

上述のようにして得たPEFCに冷却水を流しながら75℃に保持し、前記内部加湿器によって加湿および加温した乾燥水素ガスを燃料ガスとしてアノード側に供給した。 これにより、 無負荷時に49 V の電池電圧を得た。

また、このPEFCを用いて、燃料利用率80%、酸素利用率40%および電流密度0.7A/cm²の条件で連続発電試験を行ったところ、5000時間以上にわたって31V以上の電池電圧を保ったまま、発電が可能であった。

さらに、このとき冷却水の流量を調整し、排冷却水の

温度をPEFCの出口側で85℃となるようにしても、 PEFCは問題なく作動を続けた。すなわち、この排温 水を、別途コージェネレーションシステムなどの熱源と して有効に利用できることを確認した。

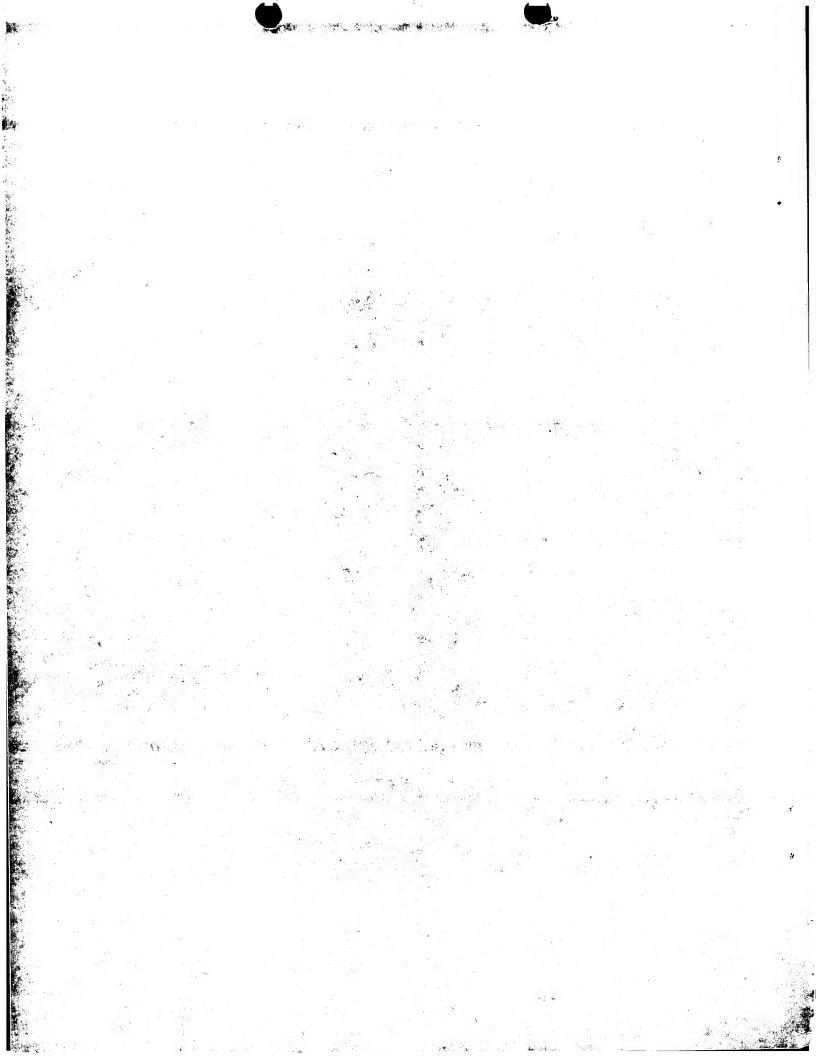
#### 産業上の利用の可能性

#### 請求の範囲

1. 高分子電解質膜、触媒反応層を有しかつ前記高分子電解質膜を挟むカソードおよびアノード、アノードに燃料ガスを供給するための手段を有するセパレータを有がスを供給するための手段を有がない。 はびカソードに酸化剤ガスを供給するための手段を有がない。 なセパレータを具備する単電池、集電板、絶縁板ならでにエンドプレートを積層してなる高分子電解質型燃料電池であって、

前記高分子電解質型燃料電池の両端部に配したエンドプレートの内側、または前記絶縁板と前記集電板もしくは前記エンドプレートのいずれかのあいだに、前記燃料ガスおよび酸化剤ガスに、排出されるガスから熱および湿分を同時に移動させる全熱交換器を内蔵する高分子電解質型燃料電池。

2. 前記カソード側に供給される燃料ガスと、前記カソード側から排出されるガスとのあいだで前記全熱交換を行う請求の範囲第1項記載の高分子電解質型燃料電池。
3. 25μm以下の膜厚を有する高分子電解質膜を介して前記全熱交換を行う請求の範囲第1項記載の高分子電解質型燃料電池。

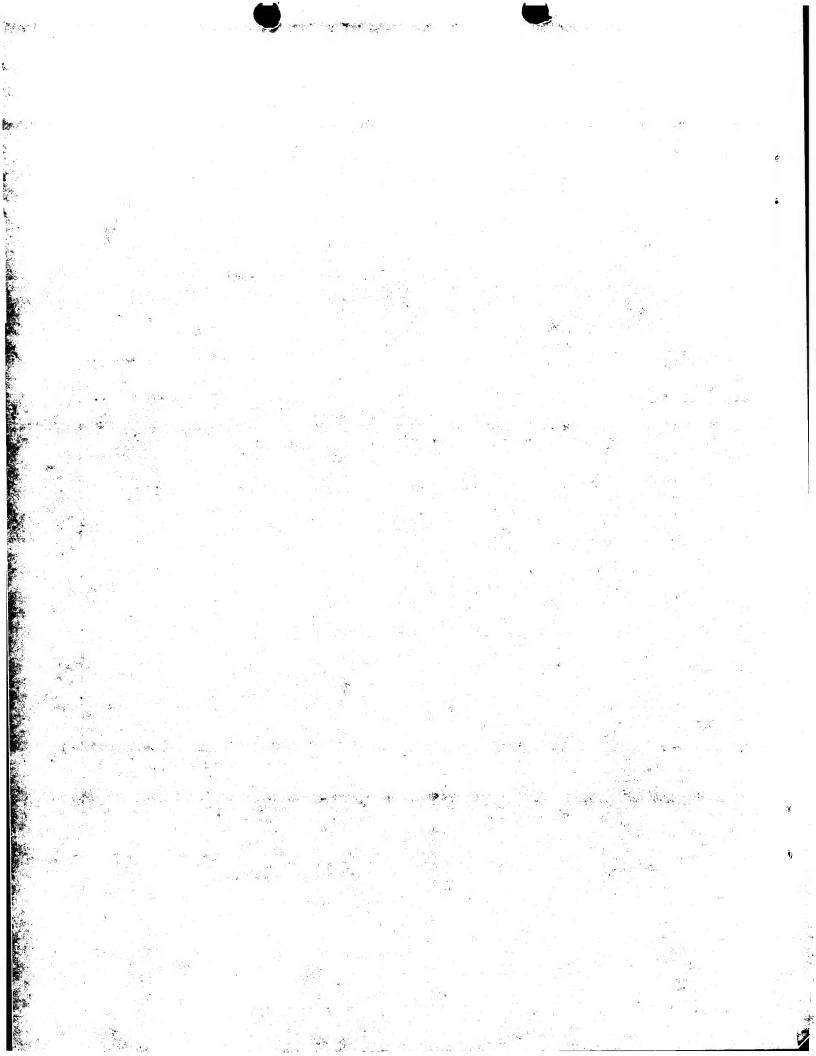


## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03124

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl <sup>6</sup> H01M8/24						
According to	According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
	S SEARCHED	atonal classification and it c				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>6</sup> H01M8/00-8/24						
Jits	Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999  Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999					
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI/L						
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT						
Category*	Citation of document, with indication, where app	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	Relevant to claim No.			
Y	JP, 6-132038, A (Fuji Electr 13 May, 1994 (13. 05. 94), Claims 1 to 3; Par. No. [00 (Family: none)		1-3			
Y	JP, 9-204924, A (Tanaka Kiki 5 August, 1997 (05. 08. 97), Par. No. [0016] ; Fig. 10 (F		1-3			
Y A	JP, 9-213359, A (Matsushita Co., Ltd.), 15 August, 1997 (15. 08. 97) Par. Nos. [0011], [0017] ; F. & EP, 788172, A	,	3 1-2			
A	JP, 7-176313, A (Mitsubishi H 14 July, 1995 (14. 07. 95), Claim 1 ; Fig. 1 (Family: no		1-3			
Furth	er documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.				
* Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance earlier document but published on or after the international filing date "X" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  "Date of the actual completion of the international search report  "T" later document published after the international filing date or date and not in conflict with the application but cited to understhe principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot onsidered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone document of particular relevance; the claimed invention cannot considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combined with one or more other such documents, such combined with one or more other such documents, such combined with one or more other such documents of particular relevance; the claimed invention cannot considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combined with one or more other such documents, such combined with one or more other such documents of particular relevance; the claimed invention cannot occurrent of particular releva			tion but cited to understand evention aimed invention cannot be at to involve an inventive step taimed invention cannot be when the document is documents, such combination art			
7 September, 1999 (07. 09. 99) 28 September, 1999 (28. 09. 99)						
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer				
Facsimile No.		Telephone No.				



A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int. Cl <sup>®</sup> HO1M8/24				
B. 調査を行った分野				
調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC)) Int. C 1° H 0 1 M 8 / 0 0 - 8 / 2 4	•			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996 日本国公開実用新案公報 1971-1999 日本国登録実用新案公報 1994-1999 日本国実用新案登録公報 1996-1999		·		
国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語) WPI/L				
C. 関連すると認められる文献				
引用文献の カテゴリー* 引用文献名 及び一部の箇所が関連すると	ときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号		
Y JP, 6-132038, A (富士) 1994 (13.05.94), 特記 【請求項3】、【0015】、第1	電機株式会社), 13. 5月. 許請求の範囲【請求項1】- 図(ファミリーなし)	1 – 3		
Y JP, 9-204924, A (田中 月. 1997 (05.08.97), アミリーなし)	貴金属工業株式会社)05.8 【0016】、第10図(フ	1 – 3		
YA       JP, 9-213359, A (松下作名         月. 1997 (15.08.97), 13-14図& EP, 788172	[0011], [0017]	$\begin{vmatrix} 3 \\ 1-2 \end{vmatrix}$		
○ C欄の続きにも文献が列挙されている。 □ パテントファミリーに関する別紙を参照。				
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 「の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は論の理解のために引用するもの「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発の新規性又は進歩性がないと考えられるもの「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1上の文献との、当業者にとって自明である組合せよって進歩性がないと考えられるもの「&」同一パテントファミリー文献				
国際調査を完了した日 07.09.99	国際調査報告の発送日 28.0	9.9 <b>9</b>		
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915	特許庁審査官(権限のある職員) 榊原 貴子	4 X 9 4 4 4		
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	   電話番号 03-3581-1101	内線 3435		

C (続き). 関連すると認められる文献				
引用文献の カテゴリー*	   引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号		
A	JP, 7-176313, A (三菱重工業株式会社), 14.7月.1995 (14.07.95), 特許請求の範囲【請求項1】、第1図 (ファミリーなし)	1 – 3		
		r		
-				